

Very pure epichlorohydrin and process for its manufacture

Publication number: EP0919551

Publication date: 1999-06-02

Inventor: STREBELLE MICHEL (BE); GILBEAU PATRICK (BE);
CATINAT JEAN-PIERRE (BE)

Applicant: SOLVAY (BE)

Classification:

- international: **C07D301/12; C07D301/32; C07D303/08; C07D301/00;
C07D303/00;** (IPC1-7): C07D303/08; C07D301/12;
C07D301/32

- European: C07D301/12; C07D301/32; C07D303/08

Application number: EP19980204008 19981124

Priority number(s): BE19970000961 19971127

Also published as:



US6288248 (B1)
JP11228555 (A)
BR9805043 (A)
BE1011576 (A)
EP0919551 (B1)

more >>

Cited documents:



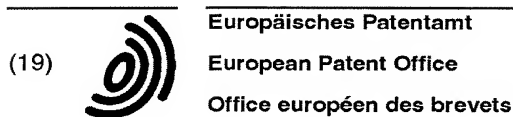
EP0336077
EP0368656
EP0568336
EP0100119
EP0230949

[Report a data error here](#)

Abstract of **EP0919551**

The epichlorohydrin is obtained at a high purity level, with a very low content of chlorinated impurities by using a titanium silicate catalyst. The product obtained contains at least 99.9% wt. of epichlorohydrin, with a total chlorinated impurity content less than or equal to 150 ppm wt. (preferably less than 100 ppm), a methylglycidyl ether content \leq 250 ppm wt. and a 2-methoxypropan-1-ol content \leq 100 ppm wt. An independent claim is also included for the preparation of the pure epichlorohydrin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(11) **EP 0 919 551 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.06.1999 Bulletin 1999/22

(51) Int Cl.⁶: **C07D 303/08, C07D 301/12,
C07D 301/32**

(21) Numéro de dépôt: **98204008.1**

(22) Date de dépôt: **24.11.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

- **Gilbeau, Patrick**
7090 Braine-le-Comte (BE)
- **Catinat, Jean-Pierre**
7131 Waudrez (BE)

(30) Priorité: **27.11.1997 BE 9700961**

(71) Demandeur: **SOLVAY (Société Anonyme)**
B-1050 Bruxelles (BE)

(74) Mandataire: **Vande Gucht, Anne et al**
SOLVAY S.A.,
Dép. de la Prop. Industrielle,
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:
• **Strebelle, Michel**
1150 Bruxelles (BE)

(54) **Epichlorhydrine très pure et procédé pour sa fabrication**

(57) Produit à base d'épichlorhydrine contenant au moins 99,9 % en poids d'épichlorhydrine et une quantité totale d'impuretés chlorées inférieure ou égale à 150 ppm en poids et procédé de fabrication de ce produit

par réaction du chlorure d'allyle avec un composé peroxydé en présence d'eau, d'un catalyseur et d'un diluant dans au moins un réacteur, et séparation de l'épichlorhydrine formée.

EP 0 919 551 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un produit à base d'épichlorhydrine et à un procédé de fabrication d'un produit à base d'épichlorhydrine par réaction entre le chlorure d'allyle et un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant un diluant, et plus particulièrement à un produit à base d'épichlorhydrine appauvri en impuretés chlorées et à un procédé amélioré de fabrication de ce produit appauvri en impuretés chlorées.

[0002] Il est bien connu de préparer l'épichlorhydrine par déshydrochloration, à l'aide d'un composé basique, d'une solution aqueuse de dichloropropanols, laquelle est obtenue en faisant réagir, dans une zone réactionnelle appropriée, du chlorure d'allyle, de l'eau et du chlore, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A1-561441.

[0003] Au cours de ce procédé connu se forment généralement des sous-produits non désirés, à savoir des produits organiques chlorés. Ces produits étant difficiles à éliminer, on peut en retrouver une partie dans l'épichlorhydrine. De plus, ces sous-produits posent des problèmes de rejet car ils contribuent à la demande chimique en oxygène et, le cas échéant, à la présence de composés halogénés indésirables.

[0004] L'invention vise à remédier aux inconvénients de ce procédé connu de préparation d'épichlorhydrine en fournissant un produit plus pur contenant moins d'impuretés et surtout moins d'impuretés chlorées ainsi qu'un procédé simple de préparation d'épichlorhydrine qui génère moins de sous-produits et surtout moins de sous-produits chlorés et qui présente une haute sélectivité.

[0005] L'invention concerne dès lors un produit à base d'épichlorhydrine contenant au moins 99,9 % en poids d'épichlorhydrine et une quantité totale d'impuretés chlorées inférieure ou égale à 150 ppm en poids, en particulier inférieure ou égale à 100 ppm. Ce produit contient avantageusement une quantité de méthylglycidyléther inférieure ou égale à 250 ppm en poids, en particulier inférieure ou égale à 200 ppm. Il contient de préférence une quantité de 2-méthoxypropan-1-ol inférieure ou égale à 100 ppm en poids, en particulier inférieure ou égale à 80 ppm.

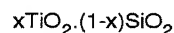
[0006] Par impuretés et sous-produits, on entend désigner des produits qui sont formés par réaction entre l'épichlorhydrine et de l'eau ou éventuellement le diluant et par réaction entre le chlorure d'allyle et le diluant. Par exemple, l'épichlorhydrine et l'eau ou le méthanol utilisé comme diluant peuvent former, dans les conditions habituelles d'époxydation, des quantités notables de 1-chloro-3-méthoxypropan-2-ol, de 1-chloro-2-méthoxypropan-3-ol, de 1,3-dichloropropan-2-ol, de 2,3-dichloropropanol et de 1-chloro-2,3-dihydroxypropane. Par ailleurs, la réaction entre le chlorure d'allyle et le méthanol utilisé comme diluant peut donner du méthylallyléther qui, dans les conditions d'époxydation avec un composé peroxydé tel que le peroxyde d'hydrogène,

peut donner du méthylglycidyléther. On peut également retrouver, parmi les impuretés et sous-produits, des produits formés par réaction entre l'eau ou le diluant et des produits secondaires éventuellement présents dans le chlorure d'allyle de départ. C'est le cas par exemple du 2-méthoxypropan-1-ol.

[0007] L'invention concerne en outre un procédé de fabrication d'un produit à base d'épichlorhydrine contenant au moins 99,9 % en poids d'épichlorhydrine et une quantité totale d'impuretés chlorées inférieure ou égale à 150 ppm en poids, selon lequel

- (a) on fait réagir du chlorure d'allyle avec un composé peroxydé en présence d'eau, d'un catalyseur et d'un diluant dans au moins un réacteur, et
- (b) on soumet le mélange réactionnel sortant de l'étape (a) à un traitement de séparation de l'épichlorhydrine.

[0008] Les catalyseurs qui peuvent être utilisés dans l'étape (a) du procédé selon l'invention sont de préférence des catalyseurs de type silicalite au titane. Ce sont des matériaux synthétiques cristallins de structure analogue à celle des zéolithes, comprenant des oxydes de silicium et de titane et caractérisés par une bande d'absorption infrarouge à environ 950-960 cm⁻¹. Leur formule générale est typiquement :



dans laquelle x est compris entre 0,0001 et 0,5, de préférence entre 0,001 et 0,05.

[0009] Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolithique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolithe ZSM-5. Les propriétés et les principales applications de ces composés sont connues (B. Notari, Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis, R.K. Grasselli and A.W. Sleight Editors, Elsevier, 1991, p. 243-56). Leur synthèse a été étudiée notamment par A. Van der Poel et J. Van Hooff (Applied Catalysis A, 1992, Vol. 92, p. 93-111). D'autres matériaux de ce type ont une structure analogue à celle de la zéolithe bêta ou de la zéolithe ZSM-11.

[0010] Les catalyseurs sont en général mis en oeuvre en quantités supérieures à 2, le plus souvent supérieures à 5 et de préférence supérieures à 10 g par kilo de mélange réactionnel. Ces quantités ne dépassent en général pas 200 et de préférence pas 100 g par kilo de mélange réactionnel.

[0011] Le composé peroxydé qui peut être utilisé dans l'étape (a) du procédé selon l'invention peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et tout composé peroxydé contenant de l'oxygène actif et capable d'effectuer une époxydation. On peut citer à titre d'exemples les composés peroxydés obtenus par oxydation de composés organiques tels que l'éthylbenzène, l'isobutane et

l'isopropanol. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

[0012] Le composé peroxydé peut être mis en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse ou sous la forme d'une solution organique. Pour des raisons économiques, on le met en général en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

[0013] Lorsque le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, des solutions contenant au moins 20 % et, de préférence, au moins 30 % en poids de peroxyde d'hydrogène conviennent bien. Les solutions mises en oeuvre peuvent contenir jusqu'à 85 % en poids de peroxyde d'hydrogène. De préférence, on utilise des solutions contenant moins de 40 % en poids de peroxyde d'hydrogène. De manière particulièrement préférée, on utilise des solutions contenant environ 35 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

[0014] On peut opérer dans l'étape (a) avec un rapport molaire chlorure d'allyle sur composé peroxydé qui peut varier dans de larges limites. Le rapport molaire est généralement d'au moins 0,5, en particulier d'au moins 1. Le rapport molaire est habituellement inférieur ou égal à 10, en particulier à 4.

[0015] La faible miscibilité des réactifs, le chlorure d'allyle et la solution aqueuse de composé peroxydé, rend nécessaire l'utilisation d'un diluant commun dans l'étape (a). Le diluant utilisé dans l'étape (a) du procédé selon l'invention peut être choisi parmi tous les solvants organiques qui sont au moins partiellement solubles dans l'eau. Des solvants qui conviennent bien sont les alcools. Les alcools préférés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone et comportent un seul groupe -OH. On peut citer à titre d'exemples le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, le s-butanol, le t-butanol et le pentanol. Le plus souvent, il s'agit de méthanol ou de t-butanol. Le méthanol est particulièrement préféré.

[0016] Le diluant peut être mis en oeuvre en quantités variables. En général, le mélange réactionnel contient au moins 30 % en poids de diluant, le plus souvent au moins 50 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 90 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 75 %.

[0017] La température et la pression auxquelles on opère l'étape (a) peuvent varier dans de très larges limites. Elles sont choisies de manière à ne pas dépasser la température de décomposition du mélange réactionnel.

[0018] La température de l'étape (a) est habituellement inférieure à 150 °C et le plus souvent comprise entre 0 et 120 °C. De bons résultats ont été obtenus à des températures comprises entre 20 et 80 °C.

[0019] La pression dans l'étape (a) peut être inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression est en général inférieure à 5 bar. De bons résultats ont été obtenus en utilisant des pressions de 0,05 à 3 bar.

[0020] La durée de l'étape (a) dépend du catalyseur, du composé peroxydé, du diluant et des quantités mises

en oeuvre de chacun des constituants. Elle est choisie de manière à obtenir un taux de conversion du composé peroxydé très élevé à complet. Elle peut aller de 1 minute à 50 heures. De bons résultats ont été obtenus avec une durée de réaction de 5 minutes à 2 heures.

[0021] L'étape (a) peut être mise en oeuvre dans un réacteur unique ou dans une série de réacteurs en parallèle ou en série. Pour réaliser l'étape (a) du procédé selon l'invention, on peut utiliser n'importe quel appareillage convenant pour les mélanges réactionnels liquides. On peut ainsi, par exemple, utiliser un ou plusieurs réacteur(s) à lit fixe, à lit transporté, à lit agité ou à lit fluidisé. De préférence, on utilisera un ou plusieurs réacteur(s) en série dans le(s)quel(s) le catalyseur est maintenu en suspension par fluidisation. On utilise de manière particulièrement préférée au moins trois réacteurs en série.

[0022] La réaction est exothermique. A chaque réacteur, la chaleur de réaction peut être éliminée par circulation du mélange réactionnel sur un refroidisseur.

[0023] Le catalyseur utilisé dans l'étape (a) peut être séparé du mélange réactionnel par une méthode appropriée comme la filtration. Il peut être économiquement avantageux de réutiliser le catalyseur récupéré dans des réactions d'époxydation ultérieures. Pour pouvoir réutiliser le catalyseur, il est avantageux de le régénérer par une technique telle que la calcination, le traitement à l'aide d'un solvant ou la mise en contact avec une solution liquide comprenant au moins un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou un composé peroxydé organique comme l'acide performique ou l'acide peracétique.

[0024] Le mélange réactionnel sortant de l'étape (a) contient généralement au moins 1 % en poids d'épichlorhydrine, le plus souvent au moins 5 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 50 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 20 %.

[0025] Typiquement, le mélange réactionnel sortant de l'étape (a) contient de 5 à 25 % d'eau.

[0026] La teneur en chlorure d'allyle non converti dans le mélange réactionnel sortant de l'étape (a) est généralement de 5 à 20 % en poids.

[0027] Le traitement de séparation (b) de l'épichlorhydrine peut être effectué par les méthodes classiques de séparation comme l'extraction ou la distillation. En particulier, le traitement de séparation (b) de l'épichlorhydrine peut être effectué par extraction au moyen d'un solvant d'extraction.

[0028] Le solvant d'extraction utilisable dans l'étape (b) peut contenir un ou plusieurs composés. Avantagusement, on utilise un solvant d'extraction qui dissout bien l'épichlorhydrine et dans lequel le diluant est très peu soluble. De préférence, on utilise un solvant d'extraction qui, en outre, dissout bien le chlorure d'allyle de départ.

[0029] Des composés qui peuvent être utilisés comme solvant d'extraction dans le traitement de séparation (b) de l'épichlorhydrine sont les hydrocarbures saturés

éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, aliphatiques ou cycliques. On peut citer à titre d'exemples notamment le n-décane, le n-tridécanne, le 1,2,3-trichloropropane et la décaline (décahydronaphtalène).

[0030] Le solvant d'extraction de l'étape (b) peut également être choisi parmi les hydrocarbures insaturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le chlorure d'allyle.

[0031] D'autres composés utilisables comme solvant d'extraction dans l'étape (b) sont les hydrocarbures aromatiques contenant éventuellement des substituants alkylés, halogénés et/ou azotés, comportant de 6 à 12 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples les o-, m- et p-xylènes, le 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène), les o-, m- et p-dichlorobenzènes, les o-, m- et p-chlorotoluènes et le nitrobenzène.

[0032] Il peut être avantageux d'utiliser dans l'étape (b) un mélange d'au moins deux solvants différents. Il peut par exemple s'agir de mélanges d'un hydrocarbure aromatique tel que décrit plus haut avec un hydrocarbure aliphatique tel que décrit plus haut. D'autres mélanges qui peuvent convenir sont les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques et les mélanges d'hydrocarbures aromatiques.

[0033] Des solvants d'extraction particulièrement performants pour l'étape (b) contiennent au moins un composé choisi parmi l'o-dichlorobenzène, le m-dichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, la décaline, l'ochlorotoluène, le 1,2,3-trichloropropane, le chlorure d'allyle, le nitrobenzène, le n-décane et leurs mélanges. Des solvants d'extraction contenant l'o-dichlorobenzène sont tout particulièrement préférés.

[0034] On recueille, après extraction dans l'étape (b), d'une part, un extrait contenant au moins une partie du solvant d'extraction, au moins 10 % de l'épichlorhydrine produite, éventuellement un excès de chlorure d'allyle et des traces du diluant, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant, au moins une partie de l'eau, des traces d'épichlorhydrine et des sous-produits. On peut ensuite traiter séparément ledit extrait et ledit raffinat.

[0035] On peut ainsi soumettre l'extrait à un traitement de distillation (c) afin de séparer une première fraction contenant l'épichlorhydrine produite, éventuellement l'excès de chlorure d'allyle et des traces de diluant d'une deuxième fraction contenant le solvant d'extraction que l'on recycle dans l'étape d'extraction (b).

[0036] Ensuite, on peut soumettre la première fraction obtenue dans l'étape de distillation (c) à un traitement de distillation (d) afin d'éliminer l'éventuel excès de chlorure d'allyle et les traces de diluant que l'on recycle dans l'étape d'époxydation (a). Ensuite, on recueille un produit à base d'épichlorhydrine qui peut être séché dans une colonne azéotropique.

[0037] De même, on peut soumettre le raffinat obtenu dans l'étape d'extraction (b) à une distillation (e), afin de

séparer un premier fluide contenant l'eau et des sous-produits d'un deuxième fluide contenant le diluant et des traces d'épichlorhydrine que l'on recycle dans l'étape d'époxydation (a).

5 **[0038]** On peut ensuite soumettre le premier fluide à un traitement d'épuration (f) afin d'éliminer les sous-produits. Le traitement d'épuration (f) peut être réalisé par distillation en présence d'un composé organique ou par extraction au moyen d'un liquide d'extraction.

10 **[0039]** Lorsque le traitement d'épuration (f) du premier fluide contenant l'eau et des sous-produits est réalisé par distillation en présence d'un composé organique, le procédé consiste à ajouter au premier fluide un composé organique et à soumettre le mélange contenant le premier fluide et le composé organique à un traitement de distillation.

15 **[0040]** Ce procédé de distillation (f) peut être effectué selon les méthodes classiques de distillation azéotropique.

20 **[0041]** Après la distillation (f), on peut recueillir, d'une part, en tête de distillation, une première phase liquide contenant le composé organique et une deuxième phase liquide contenant de l'eau épurée en sous-produits et d'éventuelles traces de composé organique, et
25 d'autre part, en pied de distillation, un mélange de composé organique et de sous-produits. Les deux phases liquides distinctes recueillies en tête de distillation peuvent être séparées selon les méthodes classiques de séparation telles que la décantation. Ainsi, on récupère, d'une part, la première phase liquide contenant le composé organique que l'on peut recycler à la distillation (f), tel quel ou après l'avoir soumis à un traitement d'épuration. D'autre part, on récupère la deuxième phase liquide, contenant l'eau épurée en sous-produits et d'éven-
30 tuelles traces de composé organique. Ces traces de composé organique peuvent, éventuellement, être récupérées par stripping pour être recyclées à la distillation (f). Ensuite, on peut également soumettre le pied de distillation, qui contient un mélange de composé organique et de sous-produits, à une évaporation, éven-
35 tuellement sous vide, afin de récupérer le composé organique à l'état épuré et de le recycler à la distillation (f).

[0042] Le composé organique utilisable dans l'étape de distillation (f) peut contenir un ou plusieurs composés. Généralement, on utilise un composé organique qui présente une miscibilité très faible avec l'eau.

[0043] Des composés organiques qui peuvent être utilisés pour la distillation (f) du premier fluide contenant l'eau et des sous-produits sont les dérivés organiques aliphatiques ou aromatiques pouvant inclure des atomes tels que l'oxygène et/ou un halogène, ainsi que leurs mélanges. On peut citer à titre d'exemples les hydrocarbures aromatiques alkylés portant un ou plusieurs groupes alkyles contenant de 1 à 4 atomes de carbone comme le toluène, le xylène, le 1,3,5-triméthylbenzène, l'éthylbenzène et le butylbenzène. Le xylène est particulièrement préféré. Par xylène, on entend désigner aussi bien les o-, m- et p-xylènes que leurs mé-

langes. On peut également citer les hydrocarbures aliphatiques saturés contenant de 5 à 12 atomes de carbone comme le pentane, l'hexane, l'octane et le décane, ainsi que des hydrocarbures aliphatiques cycliques comme la décaline.

[0044] Lorsque le traitement d'épuration (f) du premier fluide contenant l'eau et des sous-produits est réalisé par extraction au moyen d'un liquide d'extraction, on utilise généralement un liquide d'extraction qui présente une miscibilité très faible avec l'eau. Le liquide d'extraction peut contenir un ou plusieurs composés.

[0045] Des composés qui peuvent être utilisés comme liquide d'extraction dans le traitement (f) du premier fluide contenant l'eau et des sous-produits sont les dérivés organiques aliphatiques ou aromatiques pouvant inclure des atomes de soufre, de phosphore, d'azote, d'oxygène et/ou un halogène. On peut citer à titre d'exemples les trialkylphosphines-oxyde et le 1,2-dichloropropane. Ce dernier s'avère tout particulièrement intéressant car il est formé comme sous-produit dans le procédé de fabrication selon l'invention. Les trialkylphosphines-oxyde dont chacun des groupes alkyle contient de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier de 4 à 10 atomes de carbone, conviennent bien. La trihexylphosphine-oxyde, la trioctylphosphine-oxyde, la (octyl, dihexyl)phosphine-oxyde, la (hexyl, dioctyl)phosphine-oxyde et leurs mélanges sont particulièrement préférés.

[0046] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en continu, en semi-continu ou en discontinu.

[0047] Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à un volume d'effluent aqueux réduit (de 1 à 1,5 m³ d'effluent par tonne d'épichlorhydrine produite). Par effluent aqueux, on entend désigner le premier fluide contenant l'eau et des sous-produits issu de l'étape de distillation (e).

[0048] Il présente aussi l'avantage d'aboutir à une sélectivité élevée de la réaction. Lorsque le procédé est mis en oeuvre en continu, des sélectivités supérieures ou égales à 98 % peuvent être atteintes. Lorsque le procédé est mis en oeuvre en discontinu, des sélectivités supérieures ou égales à 99 % peuvent être atteintes.

[0049] Ce procédé présente également l'avantage de ne pas donner lieu lors de l'étape (a) d'époxydation à une décomposition significative du peroxyde d'hydrogène en oxygène.

[0050] L'exemple qui suit est destiné à illustrer la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple

[0051] L'installation comporte deux réacteurs tubulaires verticaux, thermostatés, disposés en cascade. Un lit fixe de catalyseur est placé dans chaque réacteur. Chaque réacteur est affublé d'une boucle et d'une pompe permettant la recirculation du liquide sur le catalyseur. Une homogénéisation de la température est assurée par un serpentin réfrigérant dans chaque réacteur. Le volume du lit catalytique dans chaque réacteur est

de 125 ml pour un volume total (réacteur + boucle de recirculation) de 300 ml.

[0052] On a disposé dans chaque réacteur 7,4 g de catalyseur TS-1. Le réacteur est alimenté en continu à un débit de 375 ml/h (337 g/h) par une solution de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène dans du méthanol (chlorure d'allyle/H₂O₂ = 2 mol/mol; concentration en H₂O₂ dans la solution introduite = 1,34 mol/kg) à la température de 10 °C. Le temps de séjour du mélange de réactifs sur le catalyseur est de 20 minutes. Le mélange de réactifs (chlorure d'allyle, peroxyde d'hydrogène et méthanol) est préparé juste avant son introduction à débit constant en tête du premier réacteur.

[0053] La vitesse linéaire de passage de la solution en recirculation dans chaque réacteur a été réglée à 0,94 ml/min et le débit de recirculation est de l'ordre de 30 l/h.

[0054] La durée des essais a été fixée sur base d'une décroissance de 25 % de l'activité initiale du catalyseur dans le premier réacteur après une mise en régime d'une heure.

[0055] Dans ces conditions et après une durée de fonctionnement de 6 heures, on récupère un mélange réactionnel contenant 78 g d'épichlorhydrine. La sélectivité en épichlorhydrine (c'est-à-dire le rapport molaire entre la quantité d'épichlorhydrine produite et la somme des quantités de produits formés) est de 99,1 % sur base du chlorure d'allyle consommé.

[0056] Ce mélange réactionnel est soumis à un traitement d'extraction par de l'o-dichlorobenzène (2,5 kg par kg de mélange réactionnel) dans une colonne à plateaux. Le dispositif permet d'extraire 99 % de l'épichlorhydrine produite. Une première étape de distillation de l'extrait permet de récupérer une première fraction, en tête de distillation, contenant l'épichlorhydrine produite, le chlorure d'allyle non converti et des traces de méthanol, et une deuxième fraction, en pied de distillation, contenant l'o-dichlorobenzène qui est recyclé à l'étape d'extraction. Dans une deuxième étape de distillation, on sépare, en tête de distillation, le chlorure d'allyle et des traces de méthanol avant de recueillir le produit à base d'épichlorhydrine et de le sécher dans une colonne azéotropique. Le produit à base d'épichlorhydrine est ensuite récupéré en phase gazeuse. Il ne contient comme impuretés chlorées que 10 ppm de 1-chloro-3-méthoxypropan-2-ol et 35 ppm de 1,3-dichloropropan-2-ol et comme impuretés non chlorées que 100 ppm de méthylglycidyléther et 40 ppm de 2-méthoxypropan-1-ol.

Revendications

- Produit à base d'épichlorhydrine contenant au moins 99,9 % en poids d'épichlorhydrine et une quantité totale d'impuretés chlorées inférieure ou égale à 150 ppm en poids.
- Produit selon la revendication 1 contenant une

- quantité de méthylglycidyléther inférieure ou égale à 250 ppm en poids.
3. Produit selon la revendication 1 ou 2 contenant une quantité de 2-méthoxypropan-1-ol inférieure ou égale à 100 ppm en poids.
 4. Procédé de fabrication d'un produit à base d'épichlorhydrine contenant au moins 99,9 % en poids d'épichlorhydrine et une quantité totale d'impuretés chlorées inférieure ou égale à 150 ppm en poids, selon lequel
 - (a) on fait réagir du chlorure d'allyle avec un composé peroxydé en présence d'eau, d'un catalyseur et d'un diluant dans au moins un réacteur, et
 - (b) on soumet le mélange réactionnel sortant de l'étape (a) à un traitement de séparation de l'épichlorhydrine.
 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le traitement de séparation (b) de l'épichlorhydrine est effectué par extraction au moyen d'un solvant d'extraction et dans lequel on recueille, après extraction dans l'étape (b), d'une part, un extrait contenant au moins une partie du solvant d'extraction, au moins 10 % de l'épichlorhydrine produite, éventuellement un excès de chlorure d'allyle et des traces du diluant, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant, au moins une partie de l'eau, des traces d'épichlorhydrine et des sous-produits.
 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on soumet l'extrait à un traitement de distillation (c) afin de séparer une première fraction contenant l'épichlorhydrine produite, éventuellement l'excès de chlorure d'allyle et des traces de diluant d'une deuxième fraction contenant le solvant d'extraction que l'on recycle dans l'étape d'extraction (b).
 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on soumet la première fraction obtenue dans l'étape de distillation (c) à un traitement de distillation (d) afin d'éliminer l'éventuel excès de chlorure d'allyle et les traces de diluant que l'on recycle dans l'étape d'époxydation (a), et on recueille un produit à base d'épichlorhydrine qui est ensuite séché dans une colonne azéotropique.
 8. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on soumet le raffinat obtenu dans l'étape d'extraction (b) à une distillation (e), afin de séparer un premier fluide contenant l'eau et des sous-produits d'un deuxième fluide contenant le diluant et des traces d'épichlorhydrine que l'on recycle dans l'étape d'époxydation (a).
 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel on soumet le premier fluide à un traitement d'épuration (f) afin d'éliminer les sous-produits et dans lequel le traitement d'épuration est réalisé par distillation en présence d'un composé organique ou par extraction au moyen d'un liquide d'extraction.
 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, dans lequel le diluant est le méthanol et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 20 4008

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X,Y	EP 0 336 077 A (DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GMBH) 11 octobre 1989 * le document en entier *	1-10	C07D303/08 C07D301/12 C07D301/32
Y	EP 0 368 656 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 16 mai 1990 * le document en entier *	1-10	
Y	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3 novembre 1993 * le document en entier, en particulier exemple 7 *	1-10	
Y	EP 0 100 119 A (ANIC S.P.A.) 8 février 1984 * le document en entier, en particulier exemples 8, 9, 26 et 27 *	1-10	
Y	EP 0 230 949 A (ENIRICERCH S.P.A.) 5 août 1987 * le document en entier, en particulier exemples 6 et 13 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 mars 1999	Examineur Allard, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 20 4008

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-03-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 336077 A	11-10-1989	DE 3811524 A	19-10-1989
		JP 1305075 A	08-12-1989
		US 5169964 A	08-12-1992
EP 368656 A	16-05-1990	JP 2207079 A	16-08-1990
		JP 2129177 A	17-05-1990
		CA 2002341 A	09-05-1990
		DE 68918228 D	20-10-1994
		DE 68918228 T	26-01-1995
		ES 2062035 T	16-12-1994
		US 5011953 A	30-04-1991
EP 568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994
EP 100119 A	08-02-1984	AT 21896 T	15-09-1986
		CA 1196925 A	19-11-1985
		DK 341483 A	29-01-1984
		JP 1721832 C	24-12-1992
		JP 4005028 B	30-01-1992
		JP 59051273 A	24-03-1984
		US 4833260 A	23-05-1989
EP 230949 A	05-08-1987	AT 78475 T	15-08-1992
		DE 3780476 A	27-08-1992
		GR 3005253 T	24-05-1993
		JP 2118264 C	06-12-1996
		JP 8016105 B	21-02-1996
		JP 62185081 A	13-08-1987
		US 4824976 A	25-04-1989
		US 4937216 A	26-06-1990

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82